### PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number:

09-012976

(43)Date of publication of application: 14.01.1997

(51)Int.CI.

C09D185/00 H01J 11/02 C09D 1/00 C09D 5/00

H01J

(21)Application number: 07-168515

(71)Applicant:

OKI ELECTRIC IND CO LTD

TOKYO OHKA KOGYO CO LTD

(22)Date of filing:

04.07.1995

(72)Inventor:

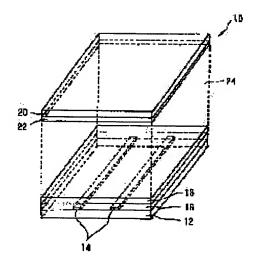
KOIWA ICHIRO MITA MITSURO KANEHARA TAKAO HASHIMOTO AKIRA SAWADA YOSHIHIRO

(54) PASTE FOR FORMING DIELECTRIC-PROTECTING COAT

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a gelation-resistance paste for forming dielectric-protecting coat by mixing magnesium oxide or magnesium hydroxide particles, a MgO precursor of Mg salt of a dibasic acid monoester which gives MgO binder by firing and an organic additive.

SOLUTION: (A) Particles made of MgO or Mg(OH)2, (B) an MgO precursor made of an Mg salt of a dibasic acid monoester shown by the formula: Mg(OCOR1COOR2)2 (R1 is an alkylene, alkylidene; R2 is an alkyl) which forms MgO binder by firing and (C) an organic additive are mixed to give the objective gelation-resisting paste for forming dielectric-protecting coat. This paste is used to coat the display electrode 14 and the dielectric substance 16 set on the back plate 12 of the plasma display panel(PDP) to form a dielectric- protecting layer 18 and the phosphor layer 22 is formed on the front plate 20 set as the discharge space 24 is provided whereby a PDP having a protecting layer 18 on the dielectric substance 16 is obtained.



### LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

		•
		<u>.</u> .

#### (19)日本国特許庁 (JP)

# (12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

# 特開平9-12976

(43)公開日 平成9年(1997)1月14日

(51) Int.Cl. <sup>6</sup>	<b>識別記号</b>	子 F I 技術表示箇所
C 0 9 D 185/00	PMW	C 0 9 D 185/00 PMW
H 0 1 J 11/02		H 0 1 J 11/02 B
// C 0 9 D 1/00	PCJ	C 0 9 D 1/00 P C J
5/00	PSD	5/00 PSD
H01J 9/02		H01J 9/02 F
		審査請求 未請求 請求項の数2 OL (全 7 頁)
(21)出願番号	特願平7-168515	(71) 出願人 000000295
		沖電気工業株式会社
(22)出願日	平成7年(1995)7月4日	東京都港区虎ノ門1丁目7番12号
		(71) 出願人 000220239
		東京応化工業株式会社
		神奈川県川崎市中原区中丸子150番地
		(72)発明者 小岩 一郎
		東京都港区虎ノ門1丁目7番12号 沖電気
		工業株式会社内
		(72)発明者 見田 充郎
		東京都港区虎ノ門1丁目7番12号 沖電気
		工業株式会社内
		(74)代理人 弁理士 大垣 孝
		最終頁に続く

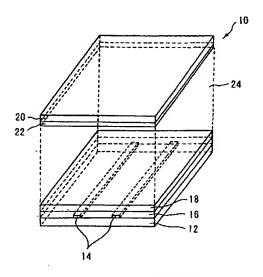
#### (54) 【発明の名称】 誘電体保護膜形成用ベースト

#### (57)【要約】

【目的】 PDPの誘電体保護膜を塗布加熱分解法により形成するためのペーストとしてゲル化しにくいペーストを提供する。

【構成】 PDPの誘電体保護膜形成用ペーストとして、気相法により形成したMgO粒子と焼成によりMgOバインダーを生じるMgO前駆体とを含有するペーストを調製する。この際、MgO前駆体として、Mgアルコラート:Mg(OR,),と無水カルボン酸とを反応させて生成したモノエステルカルボン酸Mg塩:Mg(OCOR,COOR,),を、用いる。【化1】

無水カルボン酸 CO  $R_1 \longrightarrow Mg$  (OCOR $_1$ COOR $_2$ )  $_2$ 



10:AC-PDP 14:表示電極 18:保護膜 22:蛍光体唇 2

16:誘電体 20:前面板 24:放電空間

実施例に係るAC-PDP

#### 【特許請求の範囲】

【請求項1】 MgO又はMg(OH), から成る粒子 と焼成によりMgOバインダーを生じるMgO前駆体と 有機物から成る添加剤とを含有して成る誘電体保護膜形 成用ペーストにおいて、

1

MgO前駆体を、モノエステル2塩基酸Mg塩 Mg (OCOR、COOR、)、(但し、R、はアルキレン 基又はアルキリデン基を、R、はアルキル基を表す)と したことを特徴とする誘電体保護膜形成用ペースト。

【請求項2】 請求項1記載の誘電体保護膜形成用ペー 10 び添加剤はそれぞれ有機物であり、これらの有機成分 ストにおいて、

MgO粒子を、気相法により形成したMgO粒子として 成ることを特徴とする誘電体保護膜形成用ペースト。 【発明の詳細な説明】

#### [0001]

【産業上の利用分野】この発明は、例えばブラズマディ スプレイパネルの誘電体保護膜を形成する場合に、塗布 熱分解法により誘電体保護膜を形成するために用いるべ ーストに関する。

#### [0002]

【従来の技術】従来より、直流型及び交流型のプラズマ ディスプレイパネル(以下、PDP)において、放電の ための電極を誘電体で覆い、さらに放電による誘電体の 損傷を防止するために、誘電体表面を誘電体保護膜で覆 うととが行なわれている。

【0003】高価で複雑な装置の必要がなくしかも簡単 な工程で誘電体保護膜を形成できる方法として、塗布熱 分解法がある。その一つとして例えば特開平6-162 920号公報に開示されているように、アルカリ土類金 属含有の金属アルコキシドを、誘電体表面に塗布して乾 30 種結晶としてMgOバインダーを結晶成長させるのが好 燥させ然る後300~700℃で熱分解(或は焼成)す ることによって、アルカリ土類金属酸化物から成る誘電 体保護膜を形成する方法がある。

【0004】アルカリ土類金属酸化物から成る誘電体保 護膜は、PDPバネル特性の向上、例えば放電開始電圧 及び放電維持電圧の低減を図れるという利点がある。

#### [0005]

【発明が解決しようとする課題】しかしながら上述した 従来技術において誘電体保護膜の形成に用いる金属アル コキシドはゲル化し易く、従って金属アルコキシドの生 40 成過程中或は生成終了後にゲル化して、金属アルコキシ ドの印刷がしにくくなる。

【0006】この発明の目的は、例えばPDPバネル特 性の向上に適したMgO誘電体保護膜を形成できしかも ゲル化しにくい誘電体保護膜形成用ベーストを提供する ことにある。

#### [0007]

【課題を解決するための手段及び作用】この目的を達成 するため、請求項1の発明の誘電体保護膜形成用ペース トは、MgO又はMg(OH)、から成る粒子と焼成に 50 に添加される材料が用いられ、ここでは増粘剤(有機バ

よりMgOバインダーを生じるMgO前駆体と有機物か ら成る添加剤とを含有して成る誘電体保護膜形成用ペー ストにおいて、MgO前駆体を、モノエステル2塩基酸 Mg塩 Mg(OCOR, COOR,),(但し、R, はアルキレン基又はアルキリデン基、R、はアルキル基 を表す)としたことを特徴とする。添加剤としては、ペ ーストの調製に通常用いられる添加剤例えば増粘剤及び 有機溶媒、或はこれらに加え消泡剤が用いられる。

【0008】請求項1の発明によれば、MgO前駆体及 は、ベーストを乾燥或は焼成させた際に気化して雰囲気 中へと散逸する。そしてMg〇前駆体はペーストの焼成 によりMgと有機成分とに熱分解し、この熱分解された Mgの酸化によりバインダーとなるMgOが生成され る。従ってMgO又はMg(OH)、から成る粒子とM g〇バインダーとから成る誘電体保護膜を形成でき、こ の誘電体保護膜はMgOを主成分としているので、PD Pのパネル特性例えば放電開始電圧、放電維持電圧或は 発光効率として、実用上望まれる特性を得るのに適して 20 いる。

【0009】さらに請求項1の発明によれば、加水分解 によるゲル化を生じにくいモノエステル2塩基酸Mg塩 Mg (OCOR, COOR, ), を、MgO前駆体と したので、ゲル化しにくいペーストを得ることができ

【0010】またPDPのパネル特性をより実用に適し たものとするためには、結晶性の良好な(すなわち非晶 質部分の少ない) 誘電体保護膜を形成することが望まれ る。このためにはMgO粒子を用い、このMgO粒子を ましい。

【0011】MgO粒子のなかでも気相法により形成し たMgO粒子を用いるのが特に好適である。気相法によ り形成したMg O粒子は、純度が高く結晶性が良好であ りしかも粒子表面が比較的に平滑であるという特性を有 し、このような特性を有するMgO粒子を種結晶とし て、MgOバインダーを結晶成長させることにより、よ り良好な結晶性を有するMg〇バインダーを得ることが できる。

#### [0012]

【実施例】との実施例の誘電体保護膜形成用ペースト は、AC-PDPの誘電体保護膜をスクリーン印刷法に より形成するためのものであって、MgO又はMg(O H),から成る粒子と焼成によりMgOバインダーを生 じるMgO前駆体と有機物から成る添加剤とを含有して 成る。

【0013】粒子としては、気相法により形成した高純 度Mg〇微粉末(宇部興産社製、粒径1000点)を用 いる。また添加剤としては、スクリーン印刷用ペースト

インダーとも称す)及び有機溶媒を添加剤としてベースト中に混合する。増粘剤は、ベースト印刷パターンの形状を保持し或はベースト印刷パターンの下地への付着を保持するためのものである。増粘剤には例えばセルロース系、ボリエステル系、ボリアクリル系、ボリビニル系、或はボリエーテル系の樹脂を、有機溶媒には例えばアルコール系、エステル系、ケトン系、或はエーテル系の溶媒を用いる。

【0014】MgO前駆体は、焼成によりMgOバインダーを生じる。MgOバインダーはMgO粒子をつなぎ 10とめる役割を果たす。MgO前駆体としては、下記(1)~(3)の観点から、モノエステル2塩基酸Mg塩 Mg(OCOR, COOR,)、(但し、R, はアルキレン基又はアルキリデン基、R, はアルキル基を表す)を用いる。

【0015】(1)600°C以下の焼成温度でMgOを 生じるMg〇前駆体であること(PDPの製造に用いる ガラス基板の変形や変質を防止するためには600℃以 下の焼成温度が好ましい)。(2)ペースト調製中や印 刷前後において、空気中の水分を取り込み、加水分解に 20 よる変質を起こさないMgO前駆体であること(MgO 前駆体が加水分解によりMg(OH),を生じると、6 50℃程度の焼成温度では、PDPのパネル特性として 望ましい特性が得られるMgOバインダーを得ることが 難しくなる)。(3)MgOバインダーの純度を上げる ため、増粘剤には、焼成により容易に燃焼気化する有機 樹脂例えばセルロース系、ポリエステル系、ポリアクリ ル系、ポリメタクリル系、ポリビニル系或はポリエーテ ル系の樹脂が一般に用いられるが、これら種々の増粘剤 を溶解させる溶媒に対して共通の溶解性を呈するMgO 30 前駆体であること。燃焼気化し易い樹脂としては、ここ に例示したセルロース系等の樹脂のように、ポリマー構 造中に〇を含有したものが好ましいが、〇を含有した樹 脂は、極性が高いので炭化水素系溶媒よりも、酸素を含 有したアルコール系、エステル系、ケトン系、エーテル 系の極性溶媒に解けやすい。従ってこれら極性溶媒に解 け易いMgO前駆体が望まれる。

モノエステルカルボン酸としては、例えば、カルボン酸(塩基度 2)とアルコールとを反応させて合成したもの 40を用いる。この際、カルボン酸(塩基度 2)には、シュウ酸、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、ピメリン酸、スペリン酸、アゼリン酸、セバシン酸、マレイン酸、シトラコン酸、イタコン酸、αーメチルコハク酸、αーメチルグルタル酸、α、αージメチルグルタル酸、トリメチルグルタル酸或はそのほかのものを用いることができる。またアルコールには、メチルアルコー

ル、エチルアルコール、プロピルアルコール、ブチルア

\*【0016】上記(1)~(3)の要求を満たすMgO. 前駆体として、Mgアルコラート(Mg(OR,)), 及びMgカルボン酸化合物(Mg(OOCR,)), を挙げることができる。但し、R,、R,はアルキル基を表す。

【0017】しかしながらMgアルコラートは、Mg-〇-結合のイオン結合性が高いためか固体状態をとりや すい、各種有機溶媒に対する溶解性が低い、さらには加 水分解性が高いといった欠点を有する。加水分解性につ いては、Mg (OR, ), +H, O→Mg (OH), + R, OHの如く、空気中の水分と反応してMg (OH) z を生成、析出し易く、従ってMgアルコラートをMg O前駆体とした場合、実用上望まれるPDPパネル特性 を得るのに適したMgO結晶を生成することが難しい。 【0018】またMgカルボン酸化合物は加水分解性が 少ないが、Mgカルボン酸化合物のうち、アルキル基R が短く結晶水を持ち易いものは、有機溶媒に対する溶 解性が限られ、焼成途中にMg(OH),を生成し易い 傾向がある。さらにMgカルボン酸化合物のうち、アル キル基R. が長いもの、すなわちMg セッケン化合物 は、極性溶媒に対して溶け難くなる。

【0019】このように鋭意追求の結果、上記(1)~(3)の条件を満たすMgO前駆体として、モノエステル2塩基酸Mg塩 Mg(OCOR、COOR、)、特にカルボン酸或は無水カルボン酸を用いて合成したモノエステルカルボン酸Mg塩が、有効であることを見出した。

【0020】次にモノエステルカルボン酸Mg塩の具体的な製造方法について説明する。

0 (a)カルボン酸(塩基度 2)を用いたモノエステルカルボン酸Mg塩の合成。

【0021】下記反応式の如く、Mg化合物例えばMgO、MgCO,或はMg(OR,), と、モノエステルカルボン酸 HOCOR,COOR,とを反応させて、モノエステルカルボン酸Mg塩 Mg(OCOR,COOR,), を合成する。

[0022]

Mg化合物+HOCOR, COOR, →Mg (OCOR, COOR, ),

ルコール或はそのほかのものを用いることができる。

【0023】(b)無水カルボン酸(塩基度2)を用いたモノエステルカルボン酸Mg塩の合成。

【0024】下記反応式の如く、Mg化合物例えばMg アルコラート Mg(OR,),と無水カルボン酸(塩 基度2)とを反応させて、モノエステルカルボン酸Mg 塩Mg(OCOR, COOR,),を合成する。

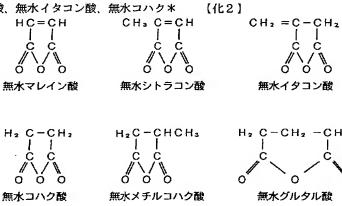
[0025]

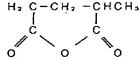
【化1】

【0026】Mgアルコラート Mg(OR,), とし Ttl、Mg (OCH, ), Mg (OC, H, ), M g(OC, H, )、Mg(OC, H, )、或はそのほ かのものを用いることができる。

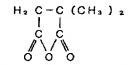
【0027】また無水カルボン酸としては、無水マレイ ン酸、無水シトラコン酸、無水イタコン酸、無水コハク\* \*酸、無水メチルコハク酸、無水グルタル酸、無水α-メ チルグルタル酸、無水 $\alpha$ ,  $\alpha$ -ジメチルグルタル酸、無 水トリメチルコハク酸、或はそのほかを用いることがで きる。

[0028]





無水αーメチルグルタル酸



無水 a,a ージメチルグルタル酸

【0029】上記(a)及び(b)のいずれの場合も、 モノエステルカルボン酸Mg塩の合成時に用いる合成用 溶媒には水素活性基を有さない溶媒例えばエステル系、 ケトン系、エーテル系の溶媒を用いる。モノエステルカ ルボン酸Mg塩の合成終了後は、水素活性基を有する溶 媒例えばアルコール系溶媒を用いても構わない。

【0030】との実施例の誘電体保護膜形成用ペースト 40 1を用いて誘電体保護膜を形成したAC-PDPにつ き、パネル特性を実験的に調べたので、その点につき説 明する。 ここで用いたペースト1は、以下のように作成 した。

【0031】まずMgO前駆体として、無水マレイン酸 を用いて合成したモノエステルカルボン酸Mg塩を次の ように作成する。

【0032】(i)水素活性基を有さない合成用溶媒ジ エチレングリコールジエチルエーテル 400gと無水 マレイン酸 196.12g(2.0mol)とを、5 50 重量%に対しMgOバインダー4.43重量%を生ずる

0~60℃で加温し、混合溶解しておく。

【0033】(ii)次にMgアルコラート Mg(OC , H, ), 114.3g(1.0mol)を、(i) で作成した混合液中へ徐々に加えて、無水マレイン酸と Mgアルコラートとを70℃位で反応させ、モノエステ ルカルボン酸Mg塩を合成する。

【0034】(iii)反応終了後、80℃で60分間加熱 してモノエステルカルボン酸Mg塩の合成を完結させ

【0035】(iv)次に室温近くまで(50℃以下)冷 却したところへ、ペースト調製用溶媒ジェチレングリコ ールモノブチルエーテル 200gを加え、均一攪拌を 行う。

【0036】上記(i)~(iv)の操作により、下記の 反応式に従って、モノエステルカルボン酸Mg塩及び溶 媒の混合液Aを得ることができる。この混合液A100

モノエステルカルボン酸Mg塩を、当該混合液Aは含有 \* [0037] する。 [1<u>k</u>3]

----Mg (OCOCH=CHCOOC<sub>2</sub> H<sub>5</sub> )<sub>2</sub> +溶媒

【0038】次に、気相法により形成したMgO微粉末 (宇部興産社製)25重量%、上記混合液A25重量 モノブチルエーテル45重量%を、3本ロールミルで混 合して、誘電体保護膜形成用ペースト1を得る。

【0039】図1に、このペースト1を用いて作成した AC-PDPの構造を概略的に斜視図で示す。同図に示 すAC-PDP10は面放電型のPDPであって、との PDP10の背面板12上には、表示電極14、誘電体 16及び誘電体保護膜18を順次に形成してある。表示 電極14はAuペースト (エヌ・イー ケムキャット社 製 A-4615)を用いて形成したAu厚膜、誘電体 16は誘電体ペースト(奥野製薬工業社製 G-049 20 6)を用いて形成した誘電体厚膜、誘電体保護膜18 は、上述したペースト1により形成したMgO膜であ ※

※る。

【0040】またPDP10の前面板20上には、蛍光 %、エチルセルロース5重量%、ジエチレングリコール 10 体層22及び隔壁(図示せず)を順次に形成してある。 蛍光体層22はZn、SiO、: Mnを含有する蛍光体 ペースト(化成オプトニクス社製 P1-G1)を用い て形成した緑色蛍光体層、隔壁は誘電体ペースト (デュ ポン社製 9741)を用いて形成した誘電体厚膜であ

> 【0041】そしてこれら背面板12及び前面板20の 間の放電空間24に、放電ガスとしてHe~5%Xeガ スを500Torr封入して、PDP10を20KHz で駆動して行なった実験結果を表1に表にして示す。

[0042] 【表1】

	比較例 1	比較例2	実施例A	実施例B
保護腹	保護膜なし	バインダーなし	パンター入り	19インダー入り
印刷回数		1 🗇	1 回	20
Vf [V]	420	380	353	381
Vs [V]	390	308	281	280
輝度 [ c d ∕ m² ]	1190	463	969	1056
放電電流 (µA/cell]	42. 9	13. 2	8. 76	6. 56
発光効率 [ & m/W]	0. 224	0. 355	1. 11	1.62

#### 実験結果

【0043】表1中、実施例A及びBの欄には上記ペー スト1の印刷回数1回及び2回として誘電体保護膜18 を形成したPDP10のパネル特性を示してある。比較 例1の欄には、誘電体保護膜18を形成していないほか は、実施例A、Bと同様の構造のAC-PDPのパネル 特性を示してある。また比較例2の欄には、混合液Aを 混合しないほかはペースト1と同様の成分のペーストを 用いて誘電体保護膜18を形成した(すなわちMgOバ インダー無しの誘電体保護膜18を形成した) PDP1 0のパネル特性を示してある。いずれの場合も、パネル 特性として、放電開始電圧(Vf)、放電維持電圧(V

A/cell)及び発光効率(lm/W)を実験的に調 べた。

【0044】実施例A(印刷1回、MgOバインダー有 り)の放電開始電圧Vf及び放電維持電圧Vsは、比較 例2 (印刷1回、MgOバインダー無し) よりも低い。 しかも実施例Aでは、MgバインダーがMgO粒子の間 を埋めているので比較例2よりも緻密で均一なMgO誘 電体保護膜18を形成でき、その結果、放電の縮みや局 在化が生じないので、輝度は比較例2の2倍以上とな る。また実施例Aでは、緻密なMgO誘電体保護膜18 を形成できるので、電流制限効果も高くなり1セル当た s )、輝度(c d  $\ell$  m² ) 1 セル当たりの放電電流( $\ell$  50 りの放電電流も低くなる。このように実施例Aでは、放

電開始電圧Vf及び放電維持電圧Vsの低電圧化、高輝度化、低電流化が得られ、結果として比較例2の3倍もの高い発光効率が得られることになる。

【0045】実施例B(印刷2回、MgOバインダー有り)では、比較例2と比較して、放電開始電圧Vfは同程度であるが、放電維持電圧Vsは低く、輝度は高く、1セル当たりの放電電流は低くなるので、結果として、4.5倍もの高い発光効率が得らている。

【0046】また実施例A、Bいずれの場合も、保護膜を形成しない比較例1と比較して、パネル特性は向上し 10 ており、誘電体保護膜18の効果は認められている。

【0047】このように実施例A、Bによれば、MgO前駆体として用いたモノエステルカルボン酸Mg塩により生成されたMgOバインダーが、MgO粒子の間を埋めて緻密で均一なMgO誘電体保護膜18を形成できるので、放電開始電圧Vf及び放電維持電圧Vsの低電圧化を図れ、さらに放電電流の制限効果も高くなるので放電電流の低電流化を図れる。その結果、発光効率を高くすることができる。また緻密で均一なMgO誘電体保護膜18を形成でき、さらに低電圧化及び低電流化を図れ 20るので、PDPの長寿命化を期待できる。

【0048】ことでは、無水マレイン酸を用いて合成したモノエステルカルボン酸Mg塩を含有するペースト1について、PDPのパネル特性を評価したが、これ以外のモノエステル2塩基酸Mg塩特にモノエステルカルボン酸Mg塩についても、無水マレイン酸の場合と同様の効果を期待できる。

[0049]

[発明の効果]上述した説明からも明らかなように、請\*

\* 求項1の発明の誘電体保護膜形成用ベーストによれば、モノエステル2塩基酸Mg塩 Mg(OCOR, COOR, ), を、MgO前駆体とするので、ゲル化しにくいベーストを得ることができる。しかもこのベーストは、MgO又はMg(OH)、から成る粒子とMgO前駆体としてモノエステル2塩基酸Mg塩 Mg(OCOR, COOR,)、とを含有するので、PDPのパネル特性として実用に適した特性を得ることができるMgO誘電体保護膜を形成できる。

10

○ 【0050】さらに請求項2の発明によれば、請求項1 の発明において、気相法により形成したMgO粒子を種 結晶として、MgO前駆体からMgOバインダーを生成 することによって、非晶質部分の少ない良好な結晶性を 有するMgOバインダーを生成することができる。これ がため、より優れたパネル特性を得るのに適したMgO 誘電体保護膜を形成できる。。

【図面の簡単な説明】

【図1】実施例に係るAC-PDPの構造を概略的に示す斜視図である。

20 【符号の説明】

10:AC-PDP

12:背面板

14:表示電極

16:誘電体

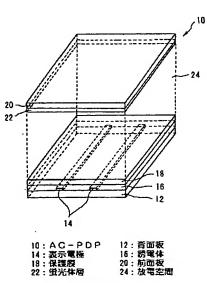
18:保護膜

20:前面板

22:蛍光体層

24:放電空間

【図1】



実施例に係るAC-PDP

フロントページの続き

(72)発明者 金原 隆雄

東京都港区虎ノ門 1 丁目 7 番12号 沖電気 工業株式会社内 (72)発明者 橋本 晃

神奈川県川崎市中原区中丸子150番地 東

京応化工業株式会社内

(72)発明者 澤田 佳宏

神奈川県川崎市中原区中丸子150番地 東

京応化工業株式会社内

			•
		<i>*</i>	
(4)			